

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339957

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/10  
C09K 11/00  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 10-144901

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 26.05.1998

(72)Inventor : KANBE SADA0  
KIGUCHI HIROSHI  
SEKI SHUNICHI

## (54) MANUFACTURE OF LUMINESCENT DISPLAY

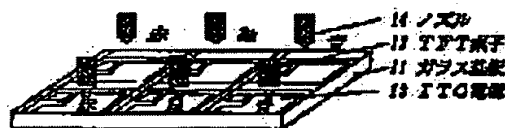
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To resolve the problem that the luminescent wavelength is shifted to the low wavelength side and a luminescent display is hardly illuminated by employing a removing process of a solvent at the room temperature and a drying process before a substrate is baked after a solution containing a precursor material of polyphenylene vinylene and a high-boiling point solvent is discharged on the substrate by a discharging device.

SOLUTION: A solution containing a polymer electrolyte which is a precursor of polyphenylene vinylene 0.5 wt.% is discharged on a glass substrate 11 having ITO

electrodes 13 by a discharging device, then the glass substrate 11 is kept at the room temperature in vacuum

of 1 mmHg for 4 hr to remove the solvent, the temperature is raised to 40°C after the solvent is removed, and the glass substrate 11 is dried for 30 min. The glass substrate 11 is baked at 170°C in the nitrogen atmosphere for 4 hrs after it is dried, then an aluminum metal is deposited to 2000 Å by a deposition machine. The luminescent intensity of a luminescent display can be increased, and the shift of a spectrum can be reduced.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339957

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/00

A

11/06

6 1 5

11/06

6 1 5

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-144901

(22) 出願日

平成10年(1998)5月26日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 神戸 貞男

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 木口 浩史

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

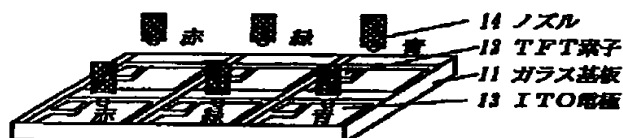
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 発光ディスプレイの製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機EL材料ポリバラフェニレンビニレンを用いた発光ディスプレイにおいて、発光波長がシフトし、発光輝度が落ちるか、発光しなくなる現象があった。

【解決手段】ポリバラフェニレンビニレンの前駆体溶液を塗布後、焼成前に、真空下、低温で高沸点溶媒を飛ばす工程を入れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリパラフェニレンビニレン系発光材料と該発光材料を挟む電極材料よりなる発光ディスプレイの製造方法において、少なくともポリパラフェニレンビニレンの前駆体を溶かした溶液と親水性の高沸点溶媒よりなる溶液を、一方の透明電極を有する基板上に、吐出装置を用い吐出した後、室温で溶媒を除去した後、該基板を120度C以下で乾燥し、しかる後昇温、焼成し、発光層とした後、対向電極を形成する事を特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

【請求項2】請求項1記載の高沸点溶媒がエチレングリコール、グリセリン、エタノールアミン、糖であるか、あるいはこれらの誘導体、又はこれら溶媒の混合物であることを特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

【請求項3】請求項1記載の製造方法において、室温、真空下で溶媒を除去した後、真空下で、加熱乾燥し、しかる後、昇温、焼成する事を特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

【請求項4】請求項3記載の製造方法において、1mmHg以下の真空で溶媒の除去をする事を特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

【請求項5】請求項3、4記載の製造方法において、溶媒の除去後、70度C以下の温度、1mmHg以下の真空下で加熱乾燥をする事を特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

【請求項6】請求項1の吐出装置がインクジェットプリンティング装置であることを特徴とする発光ディスプレイの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光ディスプレイの製造方法に係わり、更に詳しくは、吐出装置を用い、発光材料を吐出することにより発光層を形成する発光ディスプレイの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年液晶表示体がワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ等の表示部として盛んに用いられている。この液晶表示体は非発光素子であり明るさの点、特に反射型ディスプレイで用いるとき問題となっている。ここへきて薄型、軽量の特徴を有する有機の発光材料（以後有機ELという）を用いた発光ディスプレイが注目されている。この発光ディスプレイの断面図を図1に示す。図において1はアルミニウム電極を、2は有機EL材料を、3はITO透明電極を、4はガラス基板を、5は電源をそれぞれ示す。この発光ディスプレイの作成方法は以下の通りである。まず、透明基板上にスパッター法、又は蒸着法等によりITO透明電極を付ける。この後、ホトリソグラフィー法により所望の形状の電極とする。しかる後、スピンコート法、蒸着法、吐出法等により有機EL材をコートし、発光層とする。

【0003】コートの仕方は上記方法が主であるが、最近ではバナーニングできる吐出法が注目されている。

【0004】このようにして得た発光層の上に仕事関数の低い金属、例えばマグネシウム、アルミニウム、リチウム、カルシウム、銀、あるいはこれらの合金を蒸着法、スパッター法等によりとばすことにより対向電極を得る。以上が基本の工程であるが、発光効率を上げるために、ITO透明電極を付けた後更に、ホール輸送材料、例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-（2,4-ジメチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを蒸着法により付けても良い。また有機EL材料を付けた後、電子輸送材料を、例えば2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキシジアゾールを付けても良い。

【0005】この対向する2種の電極に電界を印加することにより発光させることができる。この発光ディスプレイの特徴として、10ボルト以下の低電圧で駆動できることがある。

【0006】この有望な技術に吐出装置を組み合わせたことにより有機EL材料のバナーニングが可能となり、フルカラーの発光ディスプレイを得ることが出来る。すなわち従来のホトリソグラフィー法による赤、緑、青のバナーニングの代わりに、ディスペンサー、インクジェットプリンティング装置等の吐出装置を用い、赤、緑、青の有機EL材料を溶かした溶液を、適当なITO透明電極上に吐出し、溶媒を気散させバナーニングした後、対向電極を蒸着（スパッター）する事により、フルカラーの発光ディスプレイを得ることが出来る。この吐出法による概念を図2を用い説明する。図において11はガラス基板を、12はTFT素子を、13はITO電極を、14は溶液を吐出するノズルを示す。図に示すノズルにより、赤、緑、青に対応した有機EL材料をITO電極上に、例えば、図に示すTFT素子により個々別々に駆動できるように形成されたITO電極上に、交互に赤、緑、青の有機EL材料が並置するように、吐出する事によりフルカラーディスプレイを作成できる。

【0007】吐出装置を組み合わせてバナーニングする方法の欠点として、極細のノズルから溶液を吐出するため、溶液の乾燥により、溶質が析出しノズルが詰まる欠点がある。この欠点を克服するために、グリセリンやジエチレングリコール、ジアミン、糖、あるいはこれら溶媒の誘導体等の高沸点の親水性溶媒を加えている。

【0008】この発光ディスプレイに用いられる有機EL材料としては低分子系有機EL材料、高分子系有機EL材料がある。高分子系材料としてはポリパラフェニレンビニレン系（以後PPVと略記する）の材料がその材料の安定性、発光効率、輝度等の点で優れており、注目されている。この材料は前駆体を用いることを特徴としており、溶液状態で原料を扱えることができ、スピンコート法、ディッピング法等により薄膜化出来る特徴があ

る。そして得られた膜を焼成することにより一重結合が二重結合となり溶媒に不溶となり、安定な膜となる。このときの二重結合のでき具合により、発光効率、輝度に差がでる。

【0009】このPPV系材料を溶かした溶液を用い、吐出装置でバナーニングしようとする、一般的な水、メタノール等の低沸点溶媒では乾燥しやすく、ノズルの目詰まりを起こしやすい。このためグリセリンやエチレングリコール等の親水性高沸点溶媒を添加していた。これがPPV系材料を用い、吐出装置によりバナーニングする場合の従来例である。従来例の通りグリセリン等を入れたPPV系材料を溶かした溶液を吐出装置により吐出し、焼成するとグリセリン等の高沸点溶媒がなかなか抜けなく、一重結合が二重結合になりがたく、共役化しない現象が見られ、得られた発光材料は目的とする波長の光より短波長にシフトするか、ほとんど発光しない等の欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、吐出装置によるPPV材料を用いた有機EL発光ディスプレイの製造において、発光波長が低波長側にシフトし、ほとんど光らなくなるという問題を解決するためになされたもので、その目的は従来の製造方法をあまり変えることなく、PPV系の有機EL材料を吐出装置を用い吐出し、バナーニングすることによりフルカラー発光ディスプレイを作成する製造方法を提供するためになされたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1の本発明の発光ディスプレイの製造方法は、吐出装置によりポリフェニレンビニレンの前駆体材料と高沸点溶媒を含む溶液を基板上に吐出した後、該基板を焼成する前に、室温での溶媒除去の工程、および乾燥する工程を入れることを特徴とする。乾燥温度は120度C以下が好適であり、この温度以下でポリバラフェニレンビニレン前駆体を処理すると二重結合を形成させることなく溶媒を除去できることがわかった。この温度以上で行うと反応が進み発光波長が低波長側にシフトし発光効率が極端に落ちることがわかった。

【0012】そして請求項2は、この高沸点溶媒がグリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、糖であるか、こらら溶媒の誘導体であるか又はこれら溶媒の混合物であることを特徴としている。これら溶媒を加えることにより吐出装置のノズル中を常に湿潤にしておくためノズルの目詰まりを起こすことなく長時間の使用に耐える。

【0013】請求項3は溶媒の除去を室温、真空下で行うことを特徴としている。室温、真空下で行うため、PPVの前駆体の反応を起こさせることなく、高沸点溶媒を除去でき、発光波長のシフトがなく発光効率の良い発

光ディスプレイを製造できる。

【0014】請求項4は真空度を制限したもので、1mmHg以下の真空下で処理することにより、ほとんどの高沸点溶媒を高沸点溶媒の沸点以下の温度で処理できるようになり更に好適である。

【0015】請求項5は溶媒除去後、痕跡の高沸点溶媒を除去するための工程であり、この工程をいれることにより、表示体の寿命や発光強度を更に増加させることができる。温度はあまり高いと、PPVの反応が進み良くなく、温度が低いと除去に時間がかかり良くない、120度C以下であれば可能であるが、70度C以下であれば尚よい。

【0016】請求項6は吐出装置がインクジェットプリンティング装置であることを特徴としている。吐出装置としてはディスペンサー、インクジェットプリンティング装置等があるが、微細化、高速化の点でインクジェットプリンティング装置が好適である。

【0017】

【発明の実施の形態】(実施例1)ポリバラフェニレンビニレンの前駆体である高分子電解質を0.5重量パーセント含む下記溶液を吐出装置にとり、ITO透明電極の付いた基板上に吐出した。

【0018】溶液

水・・・・・・・・・・90重量パーセント  
グリセリン・・・・・・・・10重量パーセント

吐出後該基板を1mmHgの真空下で100度Cで1時間乾燥した。乾燥後、1mmHgの真空下、170度Cに昇温し、170度Cで4時間焼成した。しかる後、蒸着機によりアルミニウム金属を2000オングストローム蒸着した。えられたパネルの蛍光スペクトルを調べたところ、蛍光スペクトルの最大発光波長は535nmであった。またこの発光ディスプレイを駆動したところ6ボルトで駆動できた、発光スペクトルはほぼ蛍光スペクトルと一致した。

【0019】(比較例)実施例1と同様の方法により、吐出装置によりITO透明電付き極基板にポリバラフェニレンビニレンの前駆体溶液を吐出した後、直接1mmHgの真空下、170度Cで焼成した、このパネルの蛍光スペクトルの最大発光波長は485nmであり、発光強度は実施例1にくらべ一桁ほど悪かった。また20ボルトで駆動しても発光は観測されなかった。

(実施例2)実施例1の前駆体溶液にポリバラフェニレンビニレンの前駆体内容物に対して、1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタジエン、ローダミンBを2重量パーセント添加した溶液を作った。この溶液と無添加の溶液をあわせて3原色の有機EL材料としインクジェットプリンティング装置のインクタンクに充填し、図2に示すように、TFT基板上に並置したITO電極上に赤、緑、青とモザイク上に打ち分けた。この後1mmHgの真空下で100度Cで1時間乾燥した。乾燥後、他の乾

乾燥機において窒素雰囲気下、大気圧中で4時間焼成した。

【0020】焼成後、リチウム含有アルミニウムを2000オングストロームスパッタをし、対向電極とした。

【0021】(実施例3)ポリパラフェニレンビニレンの前駆体である高分子電解質を0.5重量パーセント含む下記溶液を吐出装置にとり、ITO透明電極の付いた基板上に吐出した。

【0022】溶液

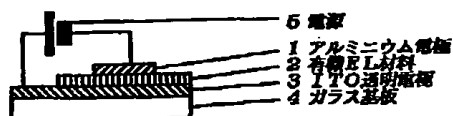
水・・・・・・・・・・90重量パーセント

グリセリン・・・・・・・・10重量パーセント

吐出後該基板を0.01mmHgの真空下、室温で4時間溶媒除去した。溶媒除去後、そのまま、40度Cに温度を上げて30分間、乾燥した。乾燥後、窒素雰囲気下、170度Cで4時間焼成した。しかる後、蒸着機によりアルミニウム金属を2000オングストローム蒸着した。えられたパネルの蛍光スペクトルを調べたところ、蛍光スペクトルの最大発光波長は535nmであった。またこの発光ディスプレイを駆動したところ6ボルトで駆動できた、発光スペクトルはほぼ蛍光スペクトルと一致した。

【0023】(実施例4)実施例1の前駆体溶液にポリパラフェニレンビニレンの前駆体内容物に対して、1, 1, 4, 4-テトラフェニルプタジエン、ローダミンBをそれぞれ2重量パーセント添加した溶液を作った。この溶液と無添加の溶液をあわせて3原色の有機EL材料としインクジェットプリンティング装置のインクタンクに充填し、図2に示すように、TFT基板上に並置したITO電極上に赤、緑、青とモザイク上に打ち分けた。

【図1】



この後、0.01mmHgの真空下、室温で4時間溶媒を除去した。除去後、0.01mmHgの真空下、40度Cで30分間乾燥した。乾燥後、窒素雰囲気下、大気圧中で4時間焼成した。

【0024】焼成後、アルミニウムを2000オングストロームスパッタをし、対向電極とした。

【0025】

【発明の効果】以上、詳細な説明で明示したように、本発明によれば簡単な工程を従来の工程に加えることにより、従来の方法により作成された発光ディスプレイの発光スペクトルのピークが作成方法により適当に移動したり、発光強度が小さかったのに対し、発光強度を大きくでき、スペクトルの移動も少なくできる。またこの方法によりフルカラー発光ディスプレイが簡単に、安く提供出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機ELを用いた発光ディスプレイの断面図。

【図2】TFT基板上に有機EL材料を吐出する場合の概念図。

【符号の説明】

1・・・アルミニウム電極

2・・・有機EL材料

3・・・ITO透明電極

4・・・ガラス基板

5・・・電源

11・・・ガラス基板

12・・・TFT素子

13・・・ITO電極

14・・・ノズル

【図2】

